

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-213462

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/14			H 0 5 B 3/14	C
// C 0 4 B 35/565			C 0 4 B 35/56	1 0 1 Y
35/64			35/64	A

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-53596

(22) 出願日 平成8年(1996)2月6日

(71) 出願人 000219750

東海高熱工業株式会社

東京都新宿区西新宿6丁目14番1号

(72) 発明者 北浜 裕章

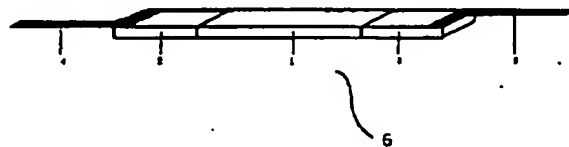
静岡県駿東郡小山町須走394-5

(54) 【発明の名称】 炭化珪素質発熱体

(57) 【要約】

【課題】本発明は、従来の炭化珪素質発熱体でない優れた耐久性を示す緻密な炭化珪素質発熱体を提供する。

【解決手段】本発明は、相対密度90%以上の炭化珪素からなる発熱部とTiまたはZrの珪化物と炭化珪素を基本成分とする発熱部とから構成された炭化珪素質発熱体によって構成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 相対密度90%以上の炭化珪素質焼結体からなる発熱部とTiまたはZrの珪化物を含む炭化珪素質複合焼結体からなる非発熱部とで構成されることを特徴とする炭化珪素質発熱体。

【請求項2】 発熱部および非発熱部を構成する炭化珪素質焼結体が5体積%以下の周期律表VⅠa族の珪化物または珪化物の1種以上を含有することを特徴とする請求項1記載の炭化珪素質発熱体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は炭化珪素質発熱体に関し、特に耐酸化性に優れ低抵抗化した非発熱部を有する炭化珪素質発熱体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、炭化珪素質発熱体は、発熱部が再結晶炭化珪素材からなり、非発熱部は再結晶炭化珪素材の開放気孔部にSiを含浸し低抵抗化した導電性の高い材料から構成されたものが広く使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の再結晶炭化珪素質発熱体においては、発熱部が多孔質であり強度的にも不十分であるため、特に小型肉薄化が要求される例えば小型点火器などの用途や更なる耐熱、耐食性、または気密性を必要とされる分野にはその使用が限定されていた。又、各種の焼結助剤を添加し高密度化させた炭化珪素焼結体は、耐熱・耐食性に優れ高強度ではあるが、発熱体材料として用いるには、電気抵抗値の制御法の難しさの他にも、適切な非発熱部を構成する難しさがあり実用化されていない。緻密な炭化珪素質発熱部を持つ発熱体としては、例えば特開昭55-150582号公報に発熱部材料よりも小さな電気抵抗をもつ常圧焼結体又は反応焼結体を非発熱部材料として接合した発熱体が提案されていた。この発熱体は、非発熱部材料の電気抵抗が十分に小さくないため、非発熱部が発熱しやすく、特に発熱体の小型化が要求される場合、発熱部から非発熱部への熱伝導も大きく、電極部温度の上昇を低く抑えることが難しい。仮に、発熱部と電極部の距離を確保するために非発熱部を長くした場合、発熱部と非発熱部との電気抵抗の差が少なくなり通電時に非発熱部も発熱してしまうため、電極部の熱履歴による劣化を抑えるのが困難であった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、発熱体を構成する発熱部が相対密度90%以上に緻密化させた炭化珪素質焼結体からなり、また非発熱部はTiまたはZrの珪化物を含む高導電性の炭化珪素質複合焼結体から構成されることを特徴とする炭化珪素質発熱体である。本発明による発熱体を構成する非発熱部は、TiまたはZrの珪化物を含む高導電性の炭化珪素質複合焼結体で構成

され、焼結助剤としてはB、B化合物、Al、Al化合物、Cのうち少なくとも1種以上を添加し焼結される。TiまたはZrの珪化物を含有する理由は、炭化珪素の焼結を損なわずに非発熱部に高い導電性を与えることができ、また十分な耐酸化性を持つ非発熱部が得られるためである。TiまたはZrの珪化物の含有率としては、10~30体積%であることが好ましい。TiおよびZrの珪化物は、金属珪化物の中で耐酸化性に優れる方に分類されるが、炭化珪素に比べると耐酸化性は劣るため30体積%以上含有すると非発熱部の耐久性が劣化する。炭化珪素質発熱体を通電発熱したとき、炭化珪素は熱伝導率が大いいため、非発熱部は、発熱部との境界付近で最高1000℃程度の温度まで上昇する。また、含有率が10体積%以下では高い導電性を持つ非発熱部は得られない。本発明による発熱部および非発熱部は、使用する用途に応じ腐食性ガスに対する耐食性や更なる耐酸化性を付与するなどの目的で、周期律表VⅠa族の珪化物または珪化物を5体積%以下ならば含有することができる。5体積%より多いと電気抵抗値の再現性が得られにくくなったり、焼結性が劣化し緻密な焼結体得られにくくなるなどの悪影響を生じる。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明を図面により説明する。図1は本発明による両端子型の板状発熱体の形状を示すもので、発熱部1が相対密度90%以上である耐熱性および化学的安定性に優れた炭化珪素質焼結体であり、非発熱部2および3はTiまたはZrの珪化物を10~30体積%含有する高導電性の炭化珪素質焼結体で構成された耐久性に優れた炭化珪素質発熱体6である。図2は本発明による片端子型のコの字型発熱体の形状を示すものである。すなわち、本発明による炭化珪素質発熱体は、十分な長さを持つ非発熱部を構成できるため、発熱部からの熱伝導による電極部の温度上昇を小さくでき、電極部の信頼性を確保できるものである。

## 【0006】

## 【実施例】

(実施例1, 2) 粒径0.5μmのSiC粉末に焼結助剤として0.3重量%の硼素粉末と2重量%のカーボンブラックを添加しエタノール中でボールミル混合した。この混合スラリーに結合材および可塑剤を適量加え、乾燥造粒したものから発熱部を形成する。ついで、粒径0.5μmの炭化珪素粉末と金属珪化物としてTiB<sub>2</sub>またはZrB<sub>2</sub>粉末を表1に記載の体積比になるように配合した。更にこの配合粉末に対し、0.3重量%の炭化硼素粉末と3重量%のカーボンブラックを添加し、エタノール中でボールミル混合を行った。この混合スラリーに結合材および可塑剤を適量加え、乾燥造粒したものから非発熱部を形成する。得られた発熱部および非発熱部の造粒物を2つの仕切り板を挿入した金型内の中央部に発熱部混合粉末を、両端に非発熱部混合粉末を充填し

たのち、仕切り板を抜取り加圧成形を行った。得られた発熱部・非発熱部一体の成形体をAr雰囲気保持された加熱炉内で1950℃の温度で加熱した。その後、窒素ガス雰囲気保持された加熱炉内で2200℃の温度で加熱処理して、非発熱部の組成が異なる2種類の両端子型の板状発熱体素子を得た。得られた板状発熱体素子の非発熱部に電極をろう付けし、発熱部温度が1450℃になるように電圧を印加し1000h経過するまで通電発熱した。通電発熱前の発熱体素子の発熱部と非発熱部の抵抗比(発熱部の電気抵抗 $\Omega$ /非発熱部の電気抵抗 $\Omega$ )を測定した結果、どちらの発熱体も発熱部と非発熱部とが十分な抵抗差を示し、通電発熱時に非発熱部が異常発熱することなく、電極部温度を800℃以下に保持できた。また、板状発熱体の通電発熱前後での抵抗変化率を測定した結果、抵抗変化率が小さく十分な耐久性を示した。尚、表1には、耐久性の評価として、抵抗変化率が10%以下のものを○とし、10%以上のものを×として示してある。

(比較例1) 非発熱部を形成する金属硼化物として、ZrB<sub>2</sub> およびWB<sub>2</sub> を表1に示す比率で配合した以外は実施例1~2と同一の方法で板状発熱体を作成し、同様の方法で評価した。通電発熱中に、非発熱部が著しい酸化膨張を起こし、抵抗変化が大きく耐久性が不十分であった。

(比較例2) 非発熱部を形成する金属硼化物として、TiB<sub>2</sub> およびCrB<sub>2</sub> を表1に示す比率で配合した以外は実施例1~2と同一の方法で板状発熱体を作成した。発熱部と非発熱部との電気抵抗の差が小さく、電圧を印加すると非発熱部の温度上昇が大きくなり電極が溶断した。また、非発熱部を構成する焼結体中には、CrB<sub>2</sub> が溶出したと思われるマクロポーアが散在していた。

(実施例3~5) 粒径0.7 $\mu$ mの炭化珪素粉末98体積%と2体積%のIVa族の珪化物粉末のうち1種を配合し、この配合粉末に対し焼結助剤として0.6重量%

の硼素粉末、3重量%のカーボンブラック、及び0.3重量%のアルミナを添加し、これにアクリル系バインダー、可塑剤、および分散剤を加えトルエン等の有機溶剤中で混合し所望の粘度のスラリーに調合した。このスラリーからドクターブレード法によって成形したグリーンシートから発熱部を形成する。ついで、粒径0.7 $\mu$ mの炭化珪素粉末を72体積%、TiB<sub>2</sub> 粉末を25体積%、およびIVa族の珪化物粉末のうち1種を3体積%配合した。この配合粉末に対し、0.3重量%の炭化珪素粉末と3重量%のカーボンブラックを添加し、これにアクリル系バインダー、可塑剤、および分散剤を加えトルエン等の有機溶剤中で混合し所望の粘度のスラリーに調合した。このスラリーからドクターブレード法によってシート状に成形した。これを非発熱部を形成するグリーンシートとした。得られた発熱部および非発熱部のグリーンシートを積層し型に入れ減圧中でプレスした。この積層体を加工し、図2に示すコの字形状にした。得られた発熱部・非発熱部一体型の成形体をAr雰囲気保持された加熱炉内で1900℃の温度で保持し、その後窒素ガスを加熱炉内に注入しながら2200℃の温度まで加熱処理して片端子型の発熱体素子を得た。得られた板状発熱体素子の非発熱部に電極をろう付けし、発熱部温度1450℃になるように電圧を印加し1000h経過するまで通電発熱した。通電発熱前の発熱体素子の発熱部と非発熱部の抵抗比(発熱部の電気抵抗 $\Omega$ /非発熱部の電気抵抗 $\Omega$ )を測定した結果、本実施例3~5による発熱体はすべて、発熱部と非発熱部は十分な抵抗差を示し、通電発熱時に非発熱部が異常発熱することなく、電極部温度を300℃以下に保持できた。また、通電発熱前後の抵抗変化率を測定した結果、いずれの片端子型発熱体も抵抗変化率が小さく優れた耐久性を示した。

【0007】

【表1】

	発熱部			非発熱部	発熱体	
	炭化珪素 (体積%)	珪化物 (体積%)	相対密度 (%)	珪化物 (体積%)	抵抗比 —	耐久性
実施例1	>98	—	9.5	TiB <sub>2</sub> (20)	1.5	○
実施例2	>98	—	9.5	ZrB <sub>2</sub> (20)	1.8	○
比較例1	>98	—	9.5	ZrB <sub>2</sub> (8) Nb <sub>2</sub> (12)	1.1	× (耐熱性)
比較例2	>98	—	9.5	TiB <sub>2</sub> (5) CrB <sub>2</sub> (15)	4	× (耐熱性)
実施例3	>96	MoSi <sub>2</sub> (2)	9.3	TiB <sub>2</sub> (25) CrB <sub>2</sub> (3)	1.2	○
実施例4	>96	WSi <sub>2</sub> (2)	9.2	TiB <sub>2</sub> (25) MoB <sub>2</sub> (3)	1.5	○
実施例5	>96	CrSi <sub>2</sub> (2)	9.4	ZrB <sub>2</sub> (25) Nb <sub>2</sub> (3)	1.4	○

【0008】

【発明の効果】本発明によれば、従来の再結晶炭化珪素質発熱体に対し、緻密で耐熱・耐食性に優れ耐久性の高い炭化珪素質発熱体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】両端子型の板状発熱体の外観図。

【図2】片端子型のコの字型発熱体の外観図。

【符号の説明】

1. 発熱部

2. 非発熱部

3. 非発熱部

4. 電極

5. 電極

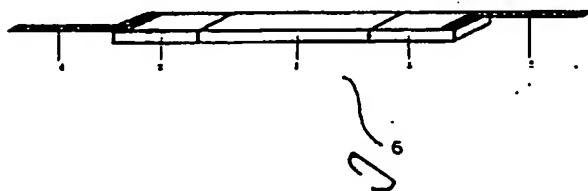
6. 炭化珪素質発熱体

7. 発熱部

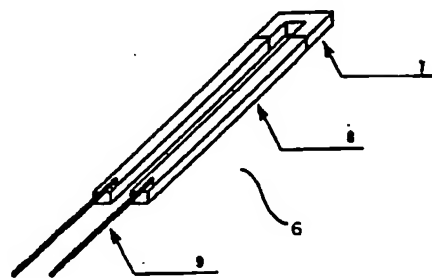
8. 非発熱部

9. 電極

【図1】



【図2】



PN - JP9213462 A 19970815  
 PD - 1997-08-15  
 PR - JP19960053596 19960206  
 OPD - 1996-02-06  
 TI - SILICON CARBIDE HEATING ELEMENT  
 IN - KITAHAMA HIROAKI  
 PA - TOKAI KONETSU KOGYO KK  
 IC - H05B3/14 ; C04B35/565 ; C04B35/64

WPI / DERWENT

TI - Board-shaped two terminal-type silicon carbide heat emitting body - has heat emitting part which contains natural sintered body of silicon carbide with predetermined relative density

PR - JP19960053596 19960206

PN - JP9213462 A 19970815 DW199743 H05B3/14 004pp

PA - (TOJW ) TOKAI KONETSU KOGYO KK

IC - C04B35/565 ;C04B35/64 ;H05B3/14

AB - J09213462 The heat emitting body has a heat emitting part (1) comprising a natural silicon carbide sintered body of 90% or greater relative density. A pair of non-heat emitting parts (2,3) are positioned on both sides of the heat emitting part respectively. The non-heat emitting part contains a natural sintered compact of silicon carbide and boride. Titanium or zirconium are also included.  
 - ADVANTAGE - Heat- and corrosion resistance are improved. The endurance of the heat emitting body is improved.  
 - (Dwg.1/2)

OPD - 1996-02-06

AN - 1997-463247 [43]

PAJ / JPO

PN - JP9213462 A 19970815

PD - 1997-08-15

AP - JP19960053596 19960206

IN - KITAHAMA HIROAKI

PA - TOKAI KONETSU KOGYO CO LTD

TI - SILICON CARBIDE HEATING ELEMENT

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon carbide heating element which is dense, has high heat resistance, high corrosion resistance, and high durability by using each of a specified silicon

carbide sintered body in a heating part and a non- heating part.

- SOLUTION: A silicon carbide heating element is constituted with a heating part 1 comprising a silicon carbide sintered body having a relative density of 90% or more and non-heating bodies 2, 3 comprising a silicon carbide composite sintered body containing a boride of Ti or Zr. The silicon carbide sintered body constituting the heating part and the non-heating part may contain 5vol.% or less at least one of silicides or borides of a VIa group element in the periodic table.

SI - C04B35/565 ;C04B35/64

I - H05B3/14